



石油基聚合物生产的环境、健康与安全指南

简介

《环境、健康与安全指南》（简称《EHS指南》）是技术参考文件，其中包括优质国际工业实践（GIIP）所采用的一般及具体行业的范例。¹。如果世界银行集团的一个或多个成员参与项目，则应根据这些成员各自政策和标准的要求执行本《EHS指南》。本《EHS指南》是针对具体行业，应与《通用EHS指南》共同使用，后者提供的指南针对所有行业都可能存在的EHS问题。如果遇到复杂的项目，可能需要使用针对多个行业的指南。在以下网站可以找到针对各行业的指南：<http://www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines>

《EHS指南》所规定的指标和措施是通常认为在新设施中采用成本合理的现有技术就能实现的指标和措施。在对现有设施应用《EHS指南》时，可能需要制定具体针对该场所的指标，并需规定适当的达标时间表。

在应用《EHS指南》时，应根据每个项目确定的危险和风险灵活处理，其依据应当是环境评估的结果，并应考虑到该场所的具体变量（例如东道国具体情况、环境的吸收能力）以及项目的其他因素。具体技术建议是否适用应根据有资格和经验的人员提出的专业意见来决定。

如果东道国的规则不同于《EHS指南》所规定的指标和措施，我们要求项目要达到两者中要求较高的指标和措施。如果根据项目的具体情况认为适于采用与本《EHS指南》所含规定相比要求较低的指标和措施，则在针对该场所进行的环境评估中需要对提出的替代方案作出详尽的论证。该论证应表明修改后的指标能够保护人类健康和环境。

适用性

本指南适用于将单体聚合并加工为颗粒以便后续工业使用的石油基聚合物生产²。

本文由以下几个部分组成：

- 1 具体行业的影响与管理
- 2 性能指标与监测
- 3 参考文献与其他资料来源

¹ 定义是：熟练而有经验的专业人员在全球相似情况下进行同类活动时，按常理可预期其采用的专业技能、努力程度、谨慎程度、预见性。熟练而有经验的专业人员在评估项目可采用的污染防控技术时可能遇到的情况包括（但不限于）：不同程度的环境退化、不同程度的环境吸收能力、不同程度的财务和技术可行性。

² 本指南不涉及弹性体生产装置与纤维生产装置。



附件 A 工业活动概述

1 具体行业的影响与管理

本章概述了在操作阶段产生的与聚合物生产装置相关的 EHS 问题，并提出如何对其进行管理的建议。关于如何管理大多数大型工业活动建造阶段和报废阶段各种常见 EHS 问题的建议包含于《通用 EHS 指南》。

1.1 环境

与聚合物生产项目相关的潜在环境问题如下：

- 大气排放物
- 废水
- 危险物质
- 废弃物
- 噪声

大气排放物

干燥和整理过程产生的挥发性有机化合物（VOC）

干燥、整理、吹洗过程产生的挥发性有机化合物是聚合物生产装置最主要的废气排放物。建议采取以下措施控制干燥和整理过程产生的挥发性有机化合物：

- 反应器下游聚合物的分离和提纯；¹
- 溶剂和单体的闪蒸分离；
- 蒸汽或热氮气提；
- 挤出机内的脱气步骤，有可能是在真空状态下进行；
- 排出废气前，使用低温或吸附床冷凝挥发性有机化合物。干燥过程应回收带有挥发性有机化合物冷凝物的废气或氮气；
- 使用闭环氮气净化系统及脱气挤出机，收集聚烯烃装置排出的废气，防止可燃烃和高温可能引起的火灾；
- 反应塔、清洗罐、汽提塔排放的废气含有相当多的氯乙烯，应在排入大气前进行收集和净化。对于氯乙烯含量较高的水，如装有氯乙烯的反应器、传输管线、悬浮液或乳胶储罐等的清洗用水，应使其通过汽提塔，用悬浮法去除聚氯乙烯生产中的氯乙烯；
- 使用专为去除悬浮法聚氯乙烯生产中的悬浮物而设计的汽提塔；
- 生产稳定的胶乳，并在结合乳液聚合和开放循环喷雾干燥的聚氯乙烯装置中采用适当的汽提技术；
- 对熔融聚合物进行多级挥发分脱除处理，以减少聚苯乙烯和一般苯乙烯聚合物生产中的

¹ 净化效果取决于很多因素，包括挥发性有机化合物的挥发性、聚合物的属性和聚合工艺的类型。



低水平^{1、2}的残留单体；³

- 预防丙烯酸单体乳液聚合过程中的溢漏和泄漏，因为所有丙烯酸单体¹的气味都具有强劲、刺激性和低阈值的特点；
- 用催化氧化或类似技术处理聚对苯二甲酸乙二醇酯生产过程中的废气；
- 在聚酰胺生产装置的排气口采用湿洗法；
- 对所有热固性高分子聚合物生产装置的气体 and 液体废弃物进行催化处理或热处理；
- 由于两个主要单体的高毒性，苯酚甲醛树脂生产装置须安装带有蒸汽冷凝和通风净化的封闭系统；
- 来自整理部分和反应器通风部分的挥发性有机化合物应经高温焚烧及催化焚烧技术处理后再排放到大气中。对于含氯挥发性有机化合物，采用的焚烧技术应可确保二噁英/呋喃的排放水平符合表 1 给出的限制标准。

工艺吹洗产生的挥发性有机化合物

工艺吹洗的相关操作包括：原材料的净化、反应器和其他设备的填充和清空、缩聚过程中反应副产物的去除、泵的排空、容器的降压。建议采取以下措施预防和控制污染：

- 工艺蒸汽吹洗气体应通过压缩、制冷、冷凝可液化组分进行回收，或送往可确保有效处理的高效燃气系统；
- 不可冷凝的气体应送入经特殊设计、能确保废气完全燃烧、排放低且能防止二噁英和呋喃形成的废气燃烧系统处理；
- 聚氯乙烯（PVC）装置中，对来自氯乙烯回收部分的受到氯乙烯污染的气体（空气和氮气）应予以收集，并通过氯乙烯吸收或吸附、或遵循国际公认标准的焚烧技术、或经过热氧化/催化氧化处理后再排放到大气中；
- 耐冲性聚苯乙烯板（HIPS）生产中，应通过连续系统、汽平衡线以及通风处理来尽量减少聚丁二烯溶解系统的废气；
- 在不饱和聚酯和醇酸树脂装置中，应对工艺设备产生的废气流进行热氧化处理，或者在排放浓度许可时通过活性炭进行吸附处理；
- 使用乙二醇洗涤塔或升华盒来回收不饱和聚酯和醇酸树脂储罐通风口的酸酐蒸汽；
- 在酚醛树脂生产中，对含有挥发性有机化合物污染物的工艺废气，特别是来自反应器通风口的废气，应予以回收或焚烧；
- 将湿式洗涤塔、冷凝器、活性炭吸附装置及热氧化处理装置应用到脂肪族聚酰胺生产中。

无组织排放物中的挥发性有机化合物

聚合物生产装置的无组织排放物主要是泄漏的管道、阀门、连接、法兰、密封圈、开口管线、浮顶储罐及密封、泵密封，气体传输系统、压缩机密封（如乙烯和丙烯压缩机）、减压阀、

¹ 欧盟委员会指令 2002/72/EC 及其修正案。

² 食品、药品及化妆品法案是在《食品添加剂法令 21 CFR》项下进行修订的。

³ 相对于该工艺（如食品应用产品）的低浓度要求，因为单体（苯乙烯）或溶剂（甲苯）有相对较低的挥发性，就可能造成该种情况的出现。



原料和化学品装卸作业（如锥顶罐）、化学品制备及混合（例如制备聚合助剂和添加剂）、以及污水处理装置释放的挥发性有机化合物。工艺系统的设计应尽量减少毒性气体和烃类气体的无组织排放。EHS 通用指南给出了一般的挥发性有机化合物和无组织排放的处理指南。针对具体行业的推荐措施包括：

- 在聚乙烯生产中，高压聚乙烯装置中使用的往复式压缩机泄漏的单体应回收并循环至低压吸除阶段；
- 在聚氯乙烯生产中，应尽量减少打开反应器进行维护的次数，并须采用自动清洗系统。

颗粒物

颗粒物排放（即聚合物微粒和/或作为防黏剂的添加剂等）来自聚合物干燥和包装过程。其他颗粒物来源包括颗粒运送、转移以及除尘等过程。建议采取以下措施控制颗粒物：

- 优化干燥器设计；
- 使用气体闭环；
- 从源头（如造粒转移系统）控制，并通过淘洗设施进行捕集；
- 安装静电除尘器、袋式过滤器或湿式洗涤器；
- 在包装过程中采用自动套袋系统和有效的通风措施；
- 采用良好的工地管理。

放空和燃烧

放空和燃烧是聚合物生产装置中采用的重要安全措施，用于确保在安全阀打开、紧急情况、电力或设备故障、或其他装置失常的情况下能够安全地排出所有来自储存及工艺装置的工艺气体。反应器和其他关键工艺设备的紧急排放气体应送至排污罐，在排污罐（通过蒸汽或真空汽提等方式）进行反应物回收后再排放经处理的废弃物，或通过洗涤和高效率燃烧处理。针对具体行业的推荐措施包括：

- 由于反应器安全膜片在高压下松脱，从高压低密度聚乙烯（LDPE）装置及线性低密度聚乙烯（LLDPE）装置排放的乙烯不能送至燃烧器燃烧装置，而应经蒸汽稀释和冷却水擦洗以降低产生爆炸云的风险后，通过烟道排放到大气中。应使用专门设计的由爆震传感器操控的系统；
- 聚合装置中应采用压力安全阀（PSV），以减少过压/减压设备的化学物质释放量，在这类设备中，化学物质是直接排放到大气中的；
- 因管道可能被聚合物堵塞，建议采用额外的安全系统并进行频繁和适当的检查。应通过 PSD 在上游对压力安全阀管线进行保护，以避免泄漏和堵塞。应提供相应设备以确保能在装置运行时对安全系统进行检查；
- 在聚氯乙烯生产中，应采用以下列举的一项或多项技术，尽量减少因反应失控而引起的由聚合反应装置向大气紧急排放的现象：
 - 控制反应器进料及操作条件的特殊仪器；
 - 用于停止反应的化学抑制系统；

¹ 美国环保署技术转让网、有毒气体网、丙烯酸乙酯



- 反应器的应急冷却能力；
- 反应器的应急电源；
- 向氯乙烯回收系统进行可控制的紧急排放。¹
- 紧急排气过程中出现发泡现象时，须使用防泡沫添加剂减少泡沫，以避免堵塞排气系统；
- 紧急排气时，应将反应器中的物质排入排污罐，并经蒸汽汽提处理后再进行排放；
- 在丙烯酸胶乳生产中，应通过采用下面列举的一项或多项技术，防止由聚合失控引起的反应器向燃气系统的紧急排放：
 - 根据实际的聚合反应动力学，在计算机控制下连续向反应器中加入反应物；
 - 用于停止反应的化学抑制系统；
 - 反应器的应急冷却能力；
 - 反应器的应急电源；
 - 将反应器内物质排入排污罐。

燃烧源和能源效率

聚合装置需消耗大量的能源和蒸汽，这些能源和蒸汽通常由现场的热电联供装置产出供应。应采取包括减少能源需求、使用清洁燃料、必要时进行排放控制等在内的综合措施，以尽量减少与电源相关的排放。环境健康与安全通用指南给出了节能方面的相关建议。

聚合装置可在多种环境条件（温度和压力）下运行，通常，在聚合装置设计中加入温度或能源梯级设计来回收热量（如用于汽提或加热的低压蒸汽）和压缩能量是可行且有益的。根据其热力学效率，对净化系统的正确选择和设计是减少能源需求的重要方面。聚合物的干燥和整理应重点考虑，因为它们的能源需求高且聚合物对热应力和机械应力敏感。其他可能减少能源消耗的领域包括脱水系统、闭环冷却水系统、惰性气体闭环干燥、使用低切挤出机进行复合、提高聚合物浓度，使用齿轮泵造粒等。

酸性气体

有机氯化化合物催化水解生成的微量氯化氢（HCl）可能存在于对离子催化生成的聚合物进行干燥所产生的废气中。尽管酸的含量通常很低，但仍建议进行气流测试；而当酸的含量达到较高水平时，则须考虑污染控制措施，如湿式洗涤等。

二噁英和呋喃

气体、液体、固体废弃物焚烧装置通常是聚合物生产装置的重要辅助设施。焚烧含氯有机化合物（如氯酚类）会产生二噁英和呋喃。某些以过渡金属化合物（如铜）的形式存在的催化剂也会促进二噁英和呋喃的形成。建议采取以下预防和控制措施：

- 按照国际公认的技术标准运行焚烧装置；²
- 保持适当的运行条件，如足够高的焚烧及烟气温度等，以防止二噁英和呋喃的形成；
- 确保排放水平符合表 2 给出的指导值。

¹ EIPPCB BREF (2006)

² 例如，欧洲议会和欧洲理事会于 2000 年 12 月 4 日颁布的关于废弃物焚烧的指令 2000/76/EC。



废水

工业废水

生产装置的工艺废水可能含有碳氢化合物、单体和其他化学品、聚合物和其他固体（悬浮固体或乳化固体）、表面活性剂和乳化剂、含氧化合物、酸、无机盐和重金属等。

建议采取的废水管理措施包括：

- 含有挥发性单体（如氯乙烯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、醋酸乙酯、己内酰胺等）和/或聚合溶剂（如悬浮物或乳液蒸汽汽提的冷凝水、废溶剂中的冷凝物、设备维修的废水等）的废水，应在可行的情况下送回工艺过程中循环利用，或通过闪蒸或类似分离技术去除挥发性有机化合物后再输送至工厂的废水处理系统；
- 在可行的情况下，有机物应进行分离及循环利用，否则应进行焚烧；
- 对不可循环利用的污染水，如聚酯或热固性高分子聚合物生产过程产生的废水，应进行催化焚烧或高温焚烧；
- 在聚合物回收时，乳液和悬浮聚合助剂会进入废水流，因此选择时考虑到它们的生物降解性；
- 使用生物降解性较低或不可生物降解的聚合助剂时，应在向工厂污水处理系统排放的位置之前安装专门设计的水预处理装置；
- 必要时，离子聚合后回收聚合物过程中产生的废水以及含有来自聚合催化剂的金属离子（例如：锂、镍、钴、钒等）的废水，均应先进行预处理，再排放到工厂的污水处理系统；
- 应对失效的反应物溶液进行特殊处理，再排放；
- 应先对制备软化水时产生的酸性和碱性污水进行中和处理，再排入工厂的污水处理系统；
- 应对装置停车时定期清洗产生的污水进行测试，并在工厂的污水处理系统进行处理；
- 含油污水，如过程中泄漏的污水，应收集在封闭的排水沟中，再倒入并排放到工厂的污水处理系统中；
- 根据环境健康与安全通用指南给出的建议，工厂应制订并实施危险物质管理计划，包括明确的溅溢预防和控制方案；
- 应保证足够的工艺液体下泄能力，以避免工艺液体被排入油污水排水系统，并最大限度地回收利用工艺液体。

工艺废水处理

油基聚合物生产行业的工业废水处理技术主要包括源头隔离和高浓度废水预处理。典型的废水处理步骤包括：使用油脂分离器、撇油器、溶气气浮或油水分离器来分离油和可浮起固体；用以分离可过滤固体的过滤工艺；流量及负荷均一化工艺；通过沉降池减少悬浮固体的沉降工艺；生物处理工艺，通常为需氧处理，以减少可溶性有机物（BOD）；需消毒时对污水进行氯化处理；对残余物进行脱水处理，并在指定的危险废弃物填埋场进行填埋处置。可能需要额外工程控制的工艺包括：废水处理系统各单元操作分离出来的挥发性有机物的遏制和处理；采用膜过滤或其他物理/化学处理技术进一步去除金属物质；用活性炭或先进的化学氧化技术清除难



降解的有机物和非生物降解 COD；采用适当的技术（如反渗透、离子交换、活性炭等）降低废水毒性；遏制和消除恶臭异味。

EHS 通用指南也探讨了工业废水的管理以及处理方法的实例。工厂应通过使用这些废水管理的技术和经验，使废水排放达到本行业文件第 2 章有关表格规定的指导值。

其他废水及水消耗

环境健康与安全通用指南规定了未污染的公共设施废水、未污染的雨水以及生活污水的管理指南。被污染水流应引入工业废水处理系统处理。雨水的收集和处理，一般涉及收集从铺砌区域流过的水流和通过撇油池处理以回收溢出的树脂。节水措施，尤其是在水资源紧张地区的节水措施，请参见《通用 EHS 指南》。

危险物质

高分子聚合物生产设施使用和储存大量的危险物质，包括各种中间产品、最终产品和副产品。环境健康与安全通用指南就危险物质的管理，包括装卸、储存、运输，以及破坏臭氧层物质（ODS）相关问题给出了建议。

废弃物

危险和非危险废弃物的储存及处理应遵循环境健康与安全通用指南规定的环境健康与安全规范操作。本行业特有的危险废弃物包括废溶剂、废油、废催化剂、饱和过滤床以及来自聚合装置的固体聚合物废料等。¹

废催化剂

废催化剂来源于单体净化反应器（如对低烯烃杂质加氢）定期停车时或偶尔进行非均相聚合催化作用时更换的催化床。工艺不同，废催化剂含有的物质也可能不同，包括镍、铂、钯、铜等。建议采取以下措施对废催化剂进行管理：

- 适当的现场管理，包括在临时储存和将其运输到最终处置地点时，将自燃性废弃催化剂浸没于水下以避免不可控制的放热反应；
- 返给生产厂家进行催化剂再生，或者交由专业的公司进行场外管理。进行场外管理的专业公司应可以在可行的情况下通过回收和循环再造工艺回收重金属或贵金属，或者按照《通用 EHS 指南》建议的危险和非危险废弃物管理方法对废催化剂进行管理。含有铂或钯的催化剂应送交贵金属回收装置进行处理。

饱和过滤床

饱和过滤床源于溶液聚合工艺，例如，从聚合物溶液中清除废聚合催化剂或者各种除臭或净化操作。推荐采用的饱和过滤床管理措施包括：通过在线再生和延长寿命以尽量减少净化剂的使用、在临时贮存和运输时进行适当的密封、请专业公司进行场外管理等。

固体聚合物废料

聚合物废料是在装置正常运行（如乳胶过滤和筛选、粉末筛选和颗粒研磨）、运行变化、

¹ 请参考二噁英和呋喃相关章节，查询适用于含氯有机废料焚烧的废气排放相关指南。



开车、以及聚合物加工设备的保养或紧急停机时产生的。

建议采取以下污染预防和控制措施：

- 在可行的情况下，对废物流进行回收或再利用，而不是排放。可行的回收方式包括将蜡出售给蜡生产行业；
- 必要时，采取处理措施来移除并分别回收挥发性有机化合物（如通过蒸汽汽提）；
- 在安全的地点进行隔离和存储。一些聚合物废料（如干燥及整饰设备的开机或停机时产生的热应力聚合物或切割应力聚合物、干燥器维修时回收的氧化聚合物、没有抗氧化剂的工艺装置结壳、以及老化的高分子废弃物等）可能很不稳定，极易发生自加热和自燃。这些废弃物应尽快以安全的方式进行存放和处置（例如，焚烧）。

噪声

聚合物生产设施的主要噪声源包括涉及聚合物物理加工的活动（例如，筛选、研磨、气动输送等），以及挤出机、压缩机、涡轮机、泵、电动机、风机、空气冷却器等大型旋转设备。紧急降压时，对高压气体进行燃烧和/或将蒸汽释放到大气中也可能导致高分贝噪声的产生。《通用 EHS 指南》指南提供了噪声管理的建议。

1.2 职业健康与安全

聚合物生产设备建造及停用过程中存在的职业健康与安全问题，与其他工业设备的这些问题类似，其管理方法在《通用 EHS 指南》中有所论述。

特定设备相关的职业健康和安全问题，应采用危害标志研究[HAZID]、危害和可操作性研究[HAZOP]或定量风险评估[QRA]等既定方法，根据工作安全分析或者综合的危害或风险评估进行识别。通常，制定健康与安全计划应采用《通用 EHS 指南》所述的防止和控制物理、化学、生物学及放射性等健康及安全危害的系统化、结构化的方法。在聚合物生产中会发生重大的职业健康与安全问题，主要包括：

- 工艺安全
- 火灾及爆炸
- 化学品
- 受限空间

工艺安全

由于其行业特性，如复杂的化学反应、危险物料的使用（如有毒、易反应、易燃、易爆化合物）、多步骤有机合成反应等，应执行工艺安全生产计划。

工艺安全管理措施如下所述：

- 对物料和反应进行物理危害测试；
- 从热力学和动力学角度对工艺化学和工程实践进行风险分析；
- 检查工艺设备、装置的防护性维护措施和机械完整性；
- 对工人进行培训；



- 建立操作规程和应急预案。

以下阐述了适用于特殊生产工艺的工艺安全建议。

聚乙烯生产

在聚乙烯生产中，具体工艺风险涉及到大量热乙烯可能释放到大气中并由此引发气云爆炸。意外事故主要涉及衬垫发生泄漏或维修操作中的泄漏。对于低密度聚乙烯（LDPE）生产装置中，意外事件包括反应器安全膜片的松脱及高压分离器的爆炸。具体的安全管理措施包括：

- 因反应器安全膜片在高压下松脱而泄漏的乙烯不能输送到燃烧器中，所以应经蒸汽稀释并用水洗法冷却以尽量降低气云爆炸的风险后，将其通过短排气道释放到大气中；
- 应通过传热、温度分布控制、高速流动和适宜的压力控制来防止管道反应器中的产物降解；
- 应通过反应容器的设计手段、过氧化物的谨慎配料、聚合反应温度的控制、不可控放热反应的快速监测，及对反应器和分离器的快速隔离/减压和适当的维护来防止高压分离器爆炸。

在高密度聚乙烯（HDPE）及线形低密度聚乙烯（LDPE）的溶解工艺中，火灾源于聚合反应器中的高压和高温条件、接近溶剂自燃温度的除溶剂器操作温度，及碳氢化合物溶剂的高流动速率。在高密度聚乙烯（HDPE）的淤浆工艺及聚丙烯（iPP）的本体工艺中，由于异丁烷和丙烯的闪蒸，反应器的溢流会导致爆炸云团的生成。预防溢流和爆炸云团应当以一些国际公认的工程标准的应用为基础，这些标准主要针对设备和配管设计、维护、装置安装及紧急切断阀定位和频率等多个方面。

聚氯乙烯生产

由聚合反应失控造成的反应器压力安全阀（PSV）松动可能会造成聚乙烯单体（VCM）意外排放到大气中，并随之形成爆炸气云和有毒气云。管理办法包括在松动前对反应器进行脱气和蒸汽清洗处理。

在聚合反应后的回收操作中，聚乙烯单体易被空气氧化成聚过氧化物。回收后，聚乙烯单体存储于一个加压或冷冻的存储器中。有时加入受阻酚之类的化学抑制剂，以防止聚过氧化物的形成。一般而言，所有聚过氧化物都溶解于聚乙烯单体中，在其中缓慢反应并安全地形成聚氯乙烯。然而，如果含过氧化物的液体聚乙烯单体蒸发，聚过氧化物可能会沉淀并放热分解，并有爆炸和随之形成有毒气云的危险。¹

间歇聚合工艺

反应物剂量不当或者搅拌系统或热交换系统出现故障时，间歇聚合工艺可能存在聚合反应失控和反应器爆炸的危险。工艺安全管理建议是限制间歇聚合反应的使用和工艺控制的应用，包括提供备用应急电源、冷却系统、抑制剂添加系统及排污罐。

混合、整理及包装工艺

在混合机和挤出机（如果聚合物过热）以及含聚合物和空气的混合物的设备中，如干燥机、

¹ EICCPB 简报（2006）



气动输送机和研磨设备等，混合、整理及包装操作存在火灾危险。建议使用国际公认的电气设备标准，包括所有设备均须接地及安装专用消防系统。

火灾和爆炸

氯乙烯单体（VCM）

氯乙烯单体是有毒的致癌物质（IARC基团 1）¹，其常态为气体（沸点为-13.9℃），与空气接触可能会爆炸。氯乙烯单体以液体状态储存于加压和冷冻罐中。氯乙烯单体的输送方式，包括管道输送，应与危险物质运输的国际规范操作一致。新的聚氯乙烯装置的选址评估应考虑其与单体装置的距离，以尽量减少存储时间并降低单体运输中的潜在危险。²

苯乙烯

苯乙烯易聚合，应在较低的温度下储存于依据国际标准设计并制造的储罐中，并用足量的 4-叔丁基邻苯二酚（TBC）作为抑制剂。

丙烯酸和酯类^{3, 4}

丙烯酸是一种流体，凝固点为 13℃，在无抑制的失控聚合反应中反应活性极高。由丙烯酸储存引发的事故相对频繁。丙烯酸可被氢醌单甲醚抑制，氢醌单甲醚有空气时是活性的。丙烯酸过热时易燃，并应当储存于不锈钢罐中。由于凝固态丙烯酸的熔化是一项有聚合反应失控危险的操作，故应避免丙烯酸过热或凝固。丙烯酸酯类与之类似，但其在凝固时并无危险。

苯酚

苯酚的熔点是 40.7℃，通常在熔融状态下接收、存储和处理。储罐应当配有蒸汽回收系统和加热盘管，并建议配置氮气层。线路和配件应当由蒸汽伴热，并应在产品输送前后用氮气净化。

甲醛

甲醛在其水溶液浓度为 37%~50%时使用，通常用低剂量的甲醇（<1%）稳定。甲醛已被证实对人类有致癌作用（IARC基团 1）⁵，甲醛会释放可燃性气体到大气中，因此在储存时应置于惰性气体层中。

烷基金属（铝、锂、锌、钠、钾等）

最广泛使用的烷基金属是烯烃的 Z-N 聚合反应中使用的烷基铝和烷基镁，及苯乙烯和二烯烃的阴离子聚合反应中使用的烷基锂。

管理方法建议包括：

- 建立具体的防火和控制计划，以应对与烷基金属有关的火灾和其他危险；⁶
- 确保在工厂内外的安全距离；¹

¹ 致癌物对人类的风险评估 IARC 专论，第 19 卷 <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol19/volume19.pdf>

² 运输成本对于新设备的选址靠近氯乙烯单体来源的一个重要影响因素。

³ 丙烯酸—安全及处理摘要，第三版，2002；丙烯酸单体安全及处理的内部委员会，ICSHAM

⁴ 丙烯酸酯类—安全及处理摘要，第三版，2002；丙烯酸单体安全及处理的内部委员会，ICSHAM

⁵ 致癌物对人类的风险评估 IARC 专论，第 88 卷 <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/volume88.pdf>

⁶ 喷雾用来使自燃烷基失活。通常不用大量的水或泡沫作为灭火剂，因为它们与烷基铝能发生剧烈反应。水可直接用来冷却相邻物质或形成水膜屏蔽物体不受热辐射。需大量其他试剂，如二氧化碳，或其他化学粉末控制火灾并防止再次自燃。



- 依照国际公认标准，用罐车、罐挂车、便携罐或国际集装罐进行运输；²
- 通过特殊设计的阀、配件和泵将其输送到燃料存储设备中；
- 储罐应保存于氮气层中，并通过一个或多个油压密封装置与大气连接。产物含量和流量应当通过高度可靠的仪器和报警器监测；
- 烷基金属储存设备应当配备隔离墙，隔离区域应当倾斜以便将溢液引流至应急炉坑处理。

过氧化物

有机和无机过氧化物，与重氮化合物一样，被广泛用作自由基聚合反应的引发剂。无机过氧化物，如过氧化氢和过硫酸盐，能够和有机物发生剧烈反应。无机过氧化物属于氧化剂。氧化剂的危险包括：增加易燃物质的燃烧速率、易燃物质的自燃、可能导致爆炸的快速和自驱动降解、产生危险气体、与不相容化合物混合或暴露于火焰中会带来爆炸危险。管理方法建议包括：

- 依据厂商建议及适用国际标准，对过氧化物类产品进行运输和处理；^{3, 4, 5}
- 存储库应该是依据国际认可标准（如美国防火协会标准^{6, 7}）进行设计和建造的隔离装置。有机过氧化物应存储于冷藏专用的或装有空调的防爆建筑中；⁸
- 制定具体的防火和控制计划，以应对强无机氧化物的特性。⁹

聚合物

由于大多数聚合物的燃烧热极高，聚合物存储仓库的火灾可能会难以控制。火灾中聚合物的燃烧还会产生毒性气体。

管理方法建议如下：

- 存储建筑应依照国际公认的标准设计，包括：良好的通风、空气温度控制、避免阳光直接照射等；
- 应采纳有效的防火和控制系统，包括：烟雾检测器、IR 热点探测器、应对热负荷极高的聚合物火灾的分布式喷水装置；
- 由于大多数聚合物在热和光下会发生缓慢氧化老化，应将其于密封包装保存；
- 对产品采取“先进先出”（FIFO）管理流程，并进行频繁检测及良好的内部管理。应对老化的物质进行探测，安全性评估，并进行分离处置。

化学品

在职业安全分析和工业卫生调查结果的基础上，并根据《通用 EHS 指南》提供的职业健

¹ E.J Major, H.G Wissink, J.J. de Groot, (Akzo Nobel), 烷基铝引发的火灾

² 联合国对危险品运输建议。规章范本。第十三次修订版（2003）

³ 联合国对危险品运输建议。规章范本。第十三次修订版（2003）

⁴ 有机过氧化物的安全与处理：由塑料工业协会有机过氧化物生产商安全分委会制定的指南，出版物 # AS-109

⁵ 美国防火协会 432，有机过氧化物存储标准，2002 版

⁶ 美国防火协会 430，液态和固态氧化剂的存储标准，2004 版

⁷ 美国防火协会 432，有机过氧化物存储标准，2002 版

⁸ 第三类过氧化物不需要过于严格的存储标准。

⁹ 例如，最适宜有机过氧化物的灭火剂为应用遥感可操作防火装备的液氮。



康与安全指南，对常规装置操作中可能吸入和皮肤接触的化学品进行控制。保护措施包括工人培训、工作许可证体制、使用个人防护装备（PPE）及带有报警器的毒性气体探测系统等。

受限空间

和在其他工业部门中一样，受限空间的危险如果未被妥善处理，在最坏的情况下可能导致伤亡。工人进入受限空间，在工厂中发生事故的可能性大小与设计、现场设备和基础设施有关。聚合物生产工厂中的限定区域可以包括维修时必须进入的反应器。工厂应当依据《通用 EHS 指南》的规定来制定和执行受限空间的进入程序。

1.3 社区健康与安全

聚合物生产设施的建造和退役过程中的社区健康与安全影响与其他大多数工业设备相同，并在《通用EHS指南》中有所论述。与聚合物生产相关的最典型的社区健康与安全风险发生在生产期，并包括与潜在的火灾和爆炸相关的各种主要事故带来的威胁，以及工艺装置外运输时发生的原材料或最终产品的事故性泄漏。有关以上问题的管理指南在本文件的环境指南和职业健康与安全指南的相关章节中有所论述。应当依据国际条例和最佳经验（如：OECD建议¹，欧盟塞维索指令 II²和美国环保署风险管理程序规定）对主要危险进行管理。³

在《通用 EHS 指南》相应章节中提供了一下危险物料管理的补充指南：危险物料管理（包括主要危险）、运输安全、危险物料的输送、应急准备与应对。适用于海路运输和铁路运输及在岸设施的相关补充指南，请参阅航运、铁路运输、港口和海港、及原油和石油产品终端应用的环境健康与安全指南。

2 性能指标与监测

2.1 环境指南

废气排放和污水排放指南

表 1 和表 2 介绍了该行业的污水排放和废气排放的指南。该行业的污水排放和废气排放指导值是各国的相关标准在公认的法规框架内所体现的国际行业惯例。通过上文介绍的污染防控技术，我们可以知道，经过合理设计和操作的装置在正常的操作条件下是可以满足这些指南的要求的。

表 1 废气排放标准

污染物	单位	指导值
-----	----	-----

¹ 经济合作与发展组织. 化学品事故预防、准备和应对指导原则（第二版）。2003

² 欧盟委员会指令 96/82/EC，塞维索指令 II，由指令 2003/105/EC 补充。

³ 美国环保署，美国联邦法规汇编 第 40 卷第 68 章. 1996—化学品事故预防规定



颗粒物 (PM)	mg/Nm ³	20
氮氧化物	mg/Nm ³	300
氯化氢	mg/Nm ³	10
硫化物	mg/Nm ³	500
氯乙烯 (氯乙烯单体)	g/t s-PVC	80
	g/t e-PVC	500
丙烯腈	Mg/Nm ³	5 (15 来自于干燥机)
氨	Mg/Nm ³	15
挥发性有机化合物	mg/Nm ³	20
重金属总量	Mg/Nm ³	1.5
汞	Mg/Nm ³	0.2
甲醛	Mg/Nm ³	0.15
二噁英/呋喃	ng TEQ/Nm ³	0.1

表 2 废水排放标准

污染物	单位	指导值
pH	S.U.	6-9
温升	°C	=3
BOD ₅	mg/L	25
COD	mg/L	150
总氮量	mg/L	10
总磷量	mg/L	2
硫化物	mg/L	1
油脂	mg/L	10
总悬浮物	mg/L	30
镉	mg/L	0.1
总铬量	mg/L	0.5
六价铬	mg/L	0.1
铜	mg/L	0.5
锌	mg/L	2
铅	mg/L	0.5
镍	mg/L	0.5
汞	mg/L	0.01
酚	mg/L	0.5
苯	mg/L	0.05
氯乙烯	mg/L	0.05
可吸附有机卤化物	mg/L	0.3
毒性	因具体物质而定	

废气排放指南适用于处理废气排放物。与热能消耗不高于 50 兆瓦的热电生产相关的燃烧源排放物管理指南，请参见《通用 EHS 指南》。能耗更高的燃烧源排放物管理指南，请参见《热



电行业 EHS 指南》。《通用 EHS 指南》还包含基于总排放量的环境研究指南。

废液处理指南适用于将已处理的废液直接排放到用作常规用途的地表水中。特定场地的排放水平可以按照公共经营的污水回收和处理系统的可行性及特定条件设定；或者，如果废液直接排放到地表水中，排放水平可依据环境健康与安全通用指南中规定的受水区的用途分类设定。这些废液必须在工厂设备或生产机器年运行时间至少 95% 的时间范围内，在不经稀释的情况下达到以上排放水平。在环境评估中，所产生的水平偏差应当根据当地特定的项目环境进行调整。

资源利用、能源消耗、排放和废弃物生成

表 3 列举了这一行业能源和水资源消耗基准及相关废气及污水排放基准。行业基准值仅用于比较，单个项目应以不断改进为目标。

表 3 资源、能源消耗及排放物和废弃物的基准

参数	单位	工业基准（欧盟：1999，50%最佳值的均值）					
		LDPE ²⁰	HDPE ¹⁴	LLDPE	GPPS	HIPS	EPS
产品							
直接能源消耗 ¹²	kW·h/t	720	570	580	300 ²	410 ²	500 ²
一次能源消耗 ¹³	kW·h/t	2 070	1 180	810	--	--	--
水消耗 ³	m ³ /t	1.7	1.9	1.1	0.8	0.8	5.0
灰尘排放	g/t	17	56	11	2	2	30
挥发性有机化合物排放 ¹⁰	g/t	700~1 100	650	180~500 ¹	85	85	450~700 ⁴
化学需要量排放	g/t	19	17	39	30	--	--
惰性废弃物	kg/t	0.5	0.5	1.1	2.0	3.0	6.0
危险废弃物	kg/t	1.8	3.1	0.8	0.5	0.5	3.0
产品		S-PVC	E-PVC	PET ^{15 19}	PA 6 ^{15 17}	PA 66 ^{15 16}	
直接能源消耗	kW·h/t	750~1 100	2 000~3 000	850~1 500	1 800~2 000		1 600~2 100
一次能源消耗	kW·h/t	1 100~1 600	2 800~4 300	--	--		--
废水	m ³ /t	4.0 ⁹	--	0.6-25	1-3		1.5~3.0
灰尘排放	g/t	40 ^{6 9}	200 ^{6 9}	--	--		--
排入大气的单体排放物 ^{5, 9, 10}	g/t	18-43	245-813	--	6~10		--
挥发性有机化合物排放 ¹⁰	g/t	--	--	5 ¹⁸	--		10~30
排入水中的单体排放物 ^{7, 9}	g/t	3.5	10	--	--		--
化学需要量排放	g/t	480 ^{8 9}	340 ^{8 9}	2 000~16 000	4 300~5 700 ¹⁶		4 500~6 000 ¹⁶
惰性废弃物	kg/t	--	--	0.8~18	3.0~3.5		3.0~3.5
危险废弃物 ¹⁷	kg/t	55 ⁹	74 ⁹	<0.45	0.2~0.5		0.2~0.5
产品		UPES					
直接能源消耗	kW·h/t	<1 000					
一次能源消耗	kW·h/t	--					



参数	单位	工业基准 (欧盟: 1999, 50%最佳值的均值)				
废水	m ³ /t	1~5				
灰尘排放	g/t	5~30				
排入大气的单体排放物	g/t	--				
挥发性有机化合物排放 ¹⁰	g/t	40~100				
排入水中的单体排放物	g/t	--				
化学需要量排放	g/t	--				
惰性废弃物	kg/t	--				
危险废弃物	kg/t	< 7				

资料来源：欧盟国际植物保护公约简报 (2006)

注释：1) 随共聚单体不同 (C4 到 C8) 而不同；2) 欧盟平均水平；3) 不含冷却水清洗；4) 戊烷占 60%；不含仓储；5) 25%最佳平均值；6) PVC 灰尘；7) 汽提后，废水处理前；8) 最终废水处理以后；9) 中间值；10) 包含扩散性排放；11) 直接能源是指投放的总能源消耗量；12) 一次能源指换算为化石燃料的能源。一次能源的计算需要用到以下系数：电 40%，蒸汽 90%；13) 取得良好实践效果的工业值；14) 可认为此值与聚丙烯相关值接近；15) 废水处理前；16) 连续工艺；17) 固体废弃物含量高于 1000ppm 氯乙烯单体；18) 使用催化氧化工艺 (仅限于点源)；19) TPA 工艺外加连续后冷凝工艺；20) 基于管式反应器

环境监测

无论是在正常操作还是在异常条件下，该行业的环境监测项目的执行都应当面向可能对环境产生重大潜在影响的所有生产活动。环境监测活动应当以适用于特定项目的废气、废水和资源利用的直接或间接指标为基础。环境监测的频率应当足以监测参数提供具有代表性的数据。环境监测应由受过系统训练的人员使用经正确校准的、维护良好的设备按照检测和记录程序进行。监测得出的数据应进行定期分析和检查，并与操作标准进行对比，以便采取合适的纠正行动。《通用 EHS 指南》中介绍了对废气废水监测的抽样和分析方法。

2.2 职业健康与安全指南

职业健康与安全指南

职业健康与安全性能应按国际公认的暴露风险指南进行评估，包括美国政府工业卫生学家会议 (ACGIH)¹ 发布的阈值 (TLV[®]) 职业性接触指南和生物接触限值 (BEI[®])、美国职业安全健康研究所 (NIOSH)² 发布的危险化学品的袖珍指南、美国职业安全健康局 (OSHA)³ 发布的允许接触极限 (PEL)、欧盟成员国¹ 发布的指示性职业接触限值以及其他类似资源。

事故率和死亡率

各种项目均应尽全力保证参与项目的工人 (不管是直接雇佣或是间接雇佣的工人) 的生产事故为零，尤其是那些会导致误工、不同等级残疾或甚至死亡的事故。设备生产率可以参考相

¹ 可登陆 <http://www.acgih.org/TLV/> 和 <http://www.acgih.org/store/> 查询相关信息

² 可登陆 <http://www.cdc.gov/niosh/npg/> 查询相关信息

³ 可登陆 http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9992 查询相关信息



关机构（如美国劳工部劳动统计局和英国健康与安全执行局）²发布的信息，按照发达国家的设备性能设定基准。

职业健康与安全监测

相关部门应当对工作环境进行监测，以发现特定项目的职业危险物。监测工作应当由获得认证的专业人员³进行设计和执行，并将其作为职业健康与安全监测制度的组成部分。管理者还应记录事故、疾病和危险事件。《通用EHS指南》中介绍了职业健康与安全监测项目的其他指南信息。

3 参考文献与其他资料来源

- [1] Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste.
- [2] European Commission. 2006. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques for Polymers. October 2006. Sevilla, Spain.
- [3] European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM). 1994. Industry Charter for the Production of VCM and PVC (Suspension Process). Brussels, Belgium.
- [4] European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM). 1998. Industry Charter for the Production of Emulsion PVC. Brussels, Belgium.
- [5] EU Council Directive 96/82/EC, so-called Seveso II Directive, extended by the Directive 2003/105/EC.
- [6] German Federal Government. 2002. First General Administrative Regulation Pertaining to the Federal Emission Control Act (Technical Instructions on Air Quality Control – TA Luft). Berlin, Germany.
- [7] German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety. 2004. Promulgation of the New Version of the Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters (Waste Water Ordinance-AbwV) of 17. June 2004. Berlin, Germany.
- [8] Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers, ICSHAM. 2002. Acrylate Esters – A Summary of Safety and Handling, 3rd Edition, 2002.
- [9] Intercompany Committee for the Safety and Handling of Acrylic Monomers, ICSHAM. 2002. Acrylic acid-A summary of safety and handling, 3rd Edition, 2002.
- [10] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.
- [11] Kirk-Othmer, R.E. 2006. Encyclopedia of Chemical Technology. 5th Edition. John Wiley and Sons Ltd., New York, NY.
- [12] Organic Peroxide Producers Safety Division of the Society of the Plastics Industry. 1999. Safety and

¹ 可登陆 http://europe.osha.eu.int/good_practice/risks/ds/oel/ 查询相关信息

² 可登陆 <http://www.bls.gov/iif/> 和 <http://www.hse.gov.uk/statistics/index.htm> 获取相关信息

³ 有资格的专业人员可包括持有证书的工业卫生专家、注册职业卫生专家、持有证书的安全专家或与此类专家具有同等资格的人。



- Handling of Organic Peroxides. Publication # AS-109. Washington, DC.
- [13] National Fire Protection Association (NFPA). Standard 430, Code for the Storage of Liquid and Solid Oxidizers. 2004 Edition. Quincy, MA.
- [14] NFPA. Standard 432, Code for the Storage of Organic Peroxide Formulations. 2002 Edition. Quincy, MA.
- [15] NFPA Standard 654: Standard for the Prevention of Fire and Dust Explosions from the Manufacturing, Processing, and Handling of Combustible Particulate Solids.
- [16] OECD, Guiding Principles for Chemical Accident Prevention, Preparedness and Response, Second Edition, 2003.
- [17] Oslo and Paris Commission (OSPAR). 2006. Recommendation 2000/3 for Emission and Discharge Limit Values for E-PVC, as amended by OSPAR.
- [18] Recommendation 2006/1. Oslo, Norway and Paris, France.
- [19] Oslo and Paris Commission (OSPAR). 1999. Recommendation 99/1 on BAT for the Manufacture of Emulsion PVC (e-PVC). Oslo, Norway and Paris, France.
- [20] Oslo and Paris Commission (OSPAR). 1998. Decision 98/5 for Emission and Discharge Limit Values for the Vinyl Chloride Sector, Applying to the Manufacture of Suspension PVC (S-PVC) from Vinyl Chloride Monomer (VCM). Oslo, Norway and Paris, France.
- [21] UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Model Regulations. Thirteenth revised edition, 2003.
- [22] US EPA. 2000. 40 CFR Part 63 National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Amino/Phenolic Resins Production. Washington, DC.
- [23] US EPA. 1996. 40 CFR Parts 9 and 63 National Emission Standards for Hazardous Air Pollutant Emissions: Group IV Polymers and Resins. Washington, DC.
- [24] US EPA. 40 CFR Part 63 — National emission standards for hazardous air pollutants, Subpart F—National Emission Standard for Vinyl Chloride. Washington, DC.
- [25] US EPA 40 CFR Part 60 — Standards of performance for new stationary sources, Subpart DDD — Standards of Performance for Volatile Organic Compound (VOC) Emissions from the Polymer Manufacturing Industry. Washington, DC.

附录 A：工业活动概述

聚合物

聚合物大体可以按照其工作温度下的物理性质分类，可分为：

树脂：刚性、杨氏模量¹高、延伸率²低；

橡胶（或“弹性体”）：杨氏模量低、延伸率高。

聚合物亦可以按照其应用的生产技术类型分类，可分为：

¹ 对给定材料的刚度测量。应力正比于应变，其比值称为杨氏模量

² 对物料延展性的测量。在拉伸性测试中，物料所能承受的最大应力称为延伸率。



热塑性材料或热塑材料：在加热状态下发生可逆的软化和熔化（在冷却状态下硬化）。它们可以通过模压法或挤压法、涂抹法或浸渍法制造，可以用溶液、乳液、涂料和粘合剂稀释；它们很容易回收再利用，不过回收产品的性能会降低。

热固性材料：固化后，它们会永久硬化，在高温加热时分解。不能回收再利用。热固性材料比热塑性材料更坚硬、更稳固、更易碎。

聚合物生产工序

单体和溶剂净化

聚合反应需要高纯度原材料和化学品，因为杂质会影响催化剂效果或产品性能，包括结构改变和链长度缩短等。

聚合工艺

单体和聚合物的特性及聚合机理不同，相应的聚合工艺也不同。聚合反应器分为连续反应器和间歇式反应器（也叫批式反应器）。一般而言，当生产规模较小且/或产品种类较广时，需要经常改变反应模式，应选择间歇式聚合。大规模生产较少种类聚合物时，可选择连续聚合。

间歇式反应器通常是搅拌反应釜（STR）模式，根据工艺需要可配备热交换设备（内部盘管、夹套和回流冷凝器），并根据工艺需要优化搅拌操作。连续反应器是根据工艺需要专门设计制造的，有多种不同的模式。按聚合介质来区分，反应工艺可分为以下几种：

溶液聚合：应用于在可溶于有机溶剂或水的单体和聚合物，用于生产用作涂料和粘合剂或用作逐步聚合反应的高密度聚乙烯（HDPE）、线性低密度聚乙烯（LLDPE）和一些丙烯酸类聚合物；

悬浮聚合：应用于不可溶的单体、聚合物、引发剂或催化剂，用于生产聚氯乙烯（PVC）和聚苯乙烯（EPS）。单体以小液珠的形式悬浮在溶液中（通过搅拌和添加胶体的方式促进反应），而引发剂或催化剂会溶解在单体中；

乳液聚合：不溶或难溶于水的单体可用脂肪酸盐或其他液滴状表面活性剂进行乳化，过量的脂肪酸盐可使其部分分解成胶束。水溶性引发剂引发胶束的聚合反应，从而形成聚合物颗粒。单体和其他反应物以及新生成的自由基在水中扩散并被加入到聚合颗粒中。反应器中出来的最终产品是在水中的稳态分散的聚合物（乳胶）。反向乳液（油包水）聚合应用于水溶性单体。通过乳液聚合制得的常见产品有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）、聚氯乙烯（PVC）、聚乙烯醋酸盐和丙烯酸酯乳胶；

本体聚合（又称块状聚合）：单体可以通过添加引发剂或催化剂或者加光加热的方式直接聚合，通过本体聚合制得的常见产品有低密度聚乙烯（LDPE）、通用聚苯乙烯（GPPS）、高抗冲击聚苯乙烯（HIPS）、等规聚丙烯（iPP）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）板材、尼龙和聚对苯二甲酸乙二酯（PET）；

淤浆聚合：由于具有晶体性质，聚合物可溶于反应介质。聚合物可从溶剂中的单体溶液或单体本身的沉淀制得，可通过搅拌或湍流使其保持悬浮（“淤浆”）状态。可以采用倾析法（沉降器或倾析离心机）回收聚合物。活性单体溶液可以直接循环到反应器中。这种工艺既可采用间歇式聚合，也可采用连续式聚合。通过淤浆聚合制得的常见产品是聚烯烃（高密度聚乙烯和



等规聚丙烯)；

气相聚合：气相聚合在流化床反应器中进行，需要添加粉尘状催化剂。不断变大的聚合颗粒中发生聚合反应，经上升单体流化。搅拌反应器也可用进行气相聚合反应。通过气相聚合制度的常见产品是聚烯烃（高密度聚乙烯和等规聚丙烯）。

聚合物回收

聚合之后，催化剂或引发剂必须销毁，而聚合物必须从残余单体和聚合介质中分离出来。这些操作通常与精加工操作相结合。闪蒸、蒸汽汽提和湿氮汽提是最常用的回收未反应单体和溶剂的单元操作。

整理

聚合物的整理工作包括添加助剂、干燥、挤压、粒化和包装工艺。常见的产品添加剂包括抗氧化剂、紫外线吸收剂、延展油、润滑剂、各种稳定剂和颜料。出售的聚合物通常为粉末状（如聚氯乙烯）、颗粒状（如高密度聚乙烯、可发性聚苯乙烯[EPS]）、丸状（如聚烯烃、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰胺和聚甲基丙烯酸甲酯）、板状（如聚甲基丙烯酸甲酯）、乳液状或溶液状。

特殊工艺和产品

热塑性材料

(1) 聚乙烯。

聚乙烯产品主要有三种：低密度聚乙烯、高密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯。

低密度聚乙烯 (LDPE) 采用高压连续操作工艺生产：乙烯被压缩到 3000 巴（管式反应器）或 2000 巴（反应釜）的大小，然后添加到反应器中；在反应器中注入氧气或有机过氧化物，在 140~180℃ 下启动自由基聚合。反应温度高，可迅速增加到 300℃ 以上。乙烯聚合体的混合物被连续释放到高压（250 巴）分离器中；在分离器中，聚合物沉淀，而大多数未反应的乙烯被回收、再压缩并回用于反应器中。然后将聚合物添加到低压分离器中，并在低压分离器中完成脱气。熔化的聚乙烯通过挤压和微粒化进行最后处理。高密度聚乙烯（HDPE）和线性低密度聚乙烯（LLDPE，带有 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯的线性共聚物）的生产采用几乎相同的工艺，并且在很多情况下是采用相同的装置，添加齐格勒-纳塔催化剂或者茂金属催化剂生产。相关工艺包括：

气相聚合：采用大型 (>500 m³) 流体床反应器，在相对高压 (20~30 巴) 下进行操作，通过气体冷却器进行乙烯深度回收来去除聚合反应产生的热量。反应过程会用到一至两个反应器。

淤浆工艺：高密度聚乙烯可以在淤浆连续反应器中生产（一个或多个反应器，在某些情况下（北星技术）与气相反应器配套使用），密闭管式反应器中使用的稀释异丁烷为反应介质，CSTR 反应器中使用己烷或庚烷为反应介质。

溶液工艺：在溶液反应器中，聚合物在溶剂或共聚单体体系中溶解。通常，溶液反应器的聚合物含量控制在 10% 到 30% 的重量比。反应器的压强控制在 30-200 巴之间，反应器温度控制在 150~250℃ 之间。通常采用 C₆ 至 C₉ 间的碳氢化合物为溶剂。



高压工艺：以丁烯-1 共聚合反应为基础的线性低密度聚乙烯、极低密度聚乙烯（VLDPE）和超低密度聚乙烯（ULDPE），可以通过高压工艺并添加 Z-N 催化剂在管式反应器或反应釜中加工而成。

（2）聚丙烯。

聚丙烯的生产应用了两种工艺：

气相工艺中，温度控制在 70~90℃，压力控制在 20~40 巴。该工艺可采用立式或卧式的液化床反应器或搅拌釜反应器。

液相单体中的淤浆工艺也称“本体”工艺或“液相”工艺，温度控制在 60~80℃，压力控制在 20~50 巴。该工艺采用密闭管式反应器。单个或多个反应器被用于生产多种聚合物，包括含乙烯共聚物的增韧等规聚丙烯（iPP）¹。这两类反应器可结合使用，以进一步优化工艺（如 Spheripol®工艺）。

（3）聚氯乙烯（PVC）。

聚氯乙烯通过氯乙烯单体（VCM）聚合来生产。聚氯乙烯（PVC）的生产应用了三种不同的工艺：

- 悬浮工艺；
- 乳液工艺；
- 本体工艺（或块状工艺）。

悬浮聚氯乙烯是间歇式聚合反应时在搅拌釜中形成的。通过机械搅拌、添加胶体及表面活性剂等方法使单体在软水中分散。在氯乙烯单体可溶引发剂的作用下，氯乙烯单体小液滴内发生聚合反应。悬浮聚氯乙烯经脱气操作去除大量未反应的氯乙烯单体，并送入蒸汽汽提塔去除未反应的微量氯乙烯单体。产品随后送入离心分离系统或清洗系统去除杂质并脱水，最后送入干燥器。干燥的聚合物随后过筛，并按需要研磨。最后是包装、仓储以备运输。

乳液工艺可生产聚氯乙烯乳液。聚氯乙烯乳液可由三种聚合工艺生产：间歇式、连续式及微悬浮式。在氯乙烯单体乳化过程中，通常采用烷基钠、烷基基本磺酸盐或烷基硫酸盐作为乳化剂。以烷基金属类的过硫酸盐为引发剂，可使氯乙烯单体水的界面上发生聚合反应。残余氯乙烯单体可采用对乳液汽提的办法去除。乳液通常在喷雾干燥器中进行干燥处理，这一过程产生的废气是氯乙烯单体大气排放物的关键组成。

（4）聚苯乙烯。

可生产出三种不同的聚苯乙烯：通用聚苯乙烯（GPPS）——一种透明易碎的聚合物；高抗冲击聚苯乙烯（HIPS）——一种不反光的、韧性相对较好的白色橡胶改性聚苯乙烯；可发性聚苯乙烯（EPS）。

通用聚苯乙烯和高抗冲击聚苯乙烯采用连续本体聚合工艺生产；单体在有或无过氧化物存在的条件下，通过加热引发，以自由基聚合的方式进行聚合。主要的不同点在于，在高抗冲击聚苯乙烯生产中，会加入溶于苯乙烯的中等或高顺式聚丁二烯来增强聚合物的韧性。

该工艺可能要在明确设定的条件下，将溶剂、引发剂（可选的）及链转移剂加入反应器中。

¹ 等规聚合物是指支链单体形成的聚合物，这些支链单体的分支群都在聚合链的同一侧。



虽然反应中可能会加入高达 10% 的乙基苯来确保能更好地控制反应，但苯乙烯本身就能在反应中起溶剂的作用。

为了去除未转化的单体和溶剂，粗产品被加热到 220-260°C，并引入高真空环境。该操作称为脱挥发分。为更好地去除单体，可能会增加注水操作（蒸汽汽提）。未反应的苯乙烯和乙基苯经冷凝后循环进入进料管线。熔融聚合物成粒（干燥状态或水环境中成粒），并经干燥处理以备存储和运输。

添加戊烷为发泡剂，以有机过氧化物引发，使苯乙烯发生悬浮聚合反应，生产可发性聚苯乙烯微球。微球采用离心分离法分离，并经冲洗和干燥处理以备包装。

（5）丙烯酸酯。

丙烯酸聚合物是由丙烯酸单体（丙烯酸及其衍生物）经自由基聚合反应及它们与其他乙烯基单体（乙烯基醋酸酯或苯乙烯）的共聚反应生产的一大类聚合物。主要的丙烯酸单体包括丙烯酸、丙烯酰胺、及甲基丙烯酸酯和脂肪醇酯等多种丙烯酸酯。丙烯酸和丙烯酰胺等水溶单体通常在水溶液或反向乳液中聚合。根据最终用途不同，丙烯酸酯聚合物及共聚物分别在乳液或溶液中生产。

乳液聚合是使用最广泛的技术。溶液聚合中，依据聚合物的溶解特性，可选择醇类、酯类、氯化碳氢化合物、芳香族化合物等为溶剂。引发剂为有机或无机过氧化物。聚合反应通常在配备水或蒸汽热交换系统的搅拌釜反应器中间歇式进行。

（6）聚对苯二甲酸乙二酯（PET）。

聚对苯二甲酸乙二酯由对苯二甲酸或二甲酯（对苯二甲酸二甲酯）与乙二醇（EG）发生共聚反应制得。该反应分两步进行，第一步生成低分子量预聚合物（粗聚合物），第二步生成高分子量聚合物成品。对苯二甲酸二甲酯工艺已经基本被对苯二甲酸（TPA）这种更优秀的聚酯生产工业路线取代。

采用不同的反应器设计，并用热氮气流进行热交换并去除挥发性反应产物时，固态聚合可以连续操作，也可以真空条件下在固体混合器或干燥器中进行间歇式反应。

（7）聚酰胺（脂肪族）。

聚酰胺是一类具有大分子结构的物质，其中酰胺基团（-NH-CO-）是重复性的功能单元，该单元使得不同的成品具有特定的化学性能。线性聚酰胺，也称尼龙（源于杜邦商标名称），是这类物质中最常见的一种。聚酰胺类物质有很多种类，其单体碳原子数介于 4 至 12 之间。

例如，聚酰胺 6 的单体是 ε-己内酰胺，采用逐步聚合方式进行聚合反应。生产聚酰胺 66 的主原料是一种有机盐的水溶液（称为 AH 盐、66 盐或尼龙盐），该原料由 1-、6-己二胺与 1-、6-己烷二甲酸（己二酸）反应制得。

聚酰胺可以采用连续式聚合或间歇式聚合生产。聚合以后，熔融聚合物经挤出、切割，成为细片。采用热水提取，可以去除残余的低聚合物和单体，其后进行干燥。为回用低聚合物及单体，需对提取出的废弃物进行处理。

热固性材料

热固性聚合物制造工艺是由其原料在分子结构上进行化学交联（网联）生产，产品为不可熔融的、但加热时会分解的物质。在用户处用固化剂或催化剂进行固化处理，将反应的固体或



液体中间体转变成最终产品。

(1) 酚醛塑料。

酚醛树脂是聚合物和齐聚物中的一种，酚类与甲醛反应是制取酚醛树脂的基础反应。其他原材料包括胺类（六甲撑四胺 [HEXA]）。酚醛树脂可分以下几类：

- 线型酚醛清漆（采用酸催化剂的固体聚合物）；
- 高邻位酚醛清漆（采用中性催化剂的快速固化聚合物）；
- 甲阶酚醛树脂（采用碱性催化剂的一种甲醛/酚摩尔比很高的液体或固体产品）。酚醛树脂采用 STR 反应器间歇式工艺生产。

(2) 不饱和聚酯。

不饱和聚酯（UPE）是一大类热固性产品的通称，主要通过酸酐或二元酸（如马来酸酐、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸）和二元醇（如乙烯乙二醇、二乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、二丙二醇、新戊二醇和二环戊二烯）的缩聚反应来制取。这类缩聚产品溶于活性单体，通常以苯乙烯为溶剂，但也会使用甲基丙烯酸酯、t-丁基醋酸酯或己二烯邻苯二甲酸酯作溶剂。用户对这些混合物进行固化操作后，形成三维网状结构的产品。生产工艺中会使用几种固化剂、促进剂、抑制剂、添加剂及填料。

树脂生产装置的核心部分通常包括：数个配备贮罐和原材料配料装置的间歇式反应器、成品混合罐，及配套的热交换系统、蒸馏柱、氮气及真空系统。

(3) 醇酸树脂。

醇酸树脂是一类聚酯涂料，是大多数油基涂料中的主成分树脂（即粘合剂），由醇与酸或酸酐反应制取。醇酸树脂通常由酸酐（如邻苯二甲酸酐或马来酸酐）与多元醇（如丙二醇或季戊二醇）反应并制取。采用不饱和脂肪酸（由动植物油类制得）对其进行改性，使其可以风干。涂料干燥速率取决于干燥油的用量和品种以及催化交联反应的有机金属盐（即干燥剂）的使用。根据干燥油含量不同，醇酸树脂可分为“长油性”、“中油性”及“短油性”醇酸树脂。

醇酸树脂涂料的生产工艺有二种：脂肪酸工艺和醇解（或甘油酯）工艺。两种工艺的产品都是一种需要添加干燥油基团的聚酯树脂。最后，两种工艺的产品需要提纯并在溶剂中稀释。

(4) 聚氨脂（PU）。

聚氨酯的主要原材料来自石化行业；聚合反应被整合进终端产品的制造工艺中。生产混合物及复合物的公司称为工厂（system houses），制造并向最终用户出售各种特制的反应体系。聚氨酯的生产主要是由二异氰酸酯（可为芳香族或脂肪族二异氰酸酯）与多元醇（如聚乙烯乙二醇或聚酯多元醇）进行反应，反应需要添加催化剂、颜料、填料及分子结构控制材料，如需发泡，还要添加发泡剂及表面活性剂。

